

利用铝酸钠固化剂处理钛冶金熔盐氯化废渣研究

曹兰兰¹, 贺永东¹, 刘洪贵², 陈国洋²

(1. 新疆大学, 新疆 乌鲁木齐 830000)

(2. 新疆湘润科技新材料有限公司, 新疆 哈密 839000)

摘要: 为了有效回收利用钛冶金熔盐氯化废渣, 以铝酸钠作为固化剂, 提出了一种利用高温相变法从熔盐氯化废渣中脱除 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 的新工艺。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 分别进行形貌观察、物相分析和成分测定, 研究了固化剂添加量、反应温度对原料中钙镁固化效果的影响, 并对高温转化尾渣的进一步处理进行了研究。结果表明, 反应温度为 900 °C 时, 随着添加剂用量的增加, 铝酸钙及铝酸镁难溶物大部分出现在中下层; 原料与添加剂物质的量之比为 1:1.5 时, 随着反应温度的增加, 滤液中钙镁主要分布在下层。最终确定实验最佳处理条件为反应温度 900 °C, 原料与铝酸钠固化剂的物质的量比为 1:1.5。

关键词: 熔盐氯化废渣; 铝酸钠; 固化反应; 反应温度

中图分类号: X758

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2024)06-033-06

Study on Treatment of Molten Salt Chlorination Waste Slag of Titanium Metallurgy by Sodium Aluminate Curing Agent

Cao Lanlan¹, He Yongdong¹, Liu Honggui², Chen guoyang²

(1. Xinjiang University, Urumqi 830000, China)

(2. Xinjiang Xiangrun Technology New Materials Co., Ltd., Hami 839000, China)

Abstract: In order to recover and utilize titanium metallurgy molten salt chlorination waste slag effectively, a new process of removing $MgCl_2$ and $CaCl_2$ from molten salt chloride slag by high temperature phase transformation with sodium aluminate as curing agent was proposed. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) were used to observe the morphology, phase analysis and composition, and the effects of the amount of curing agent and reaction temperature on the curing effect of calcium and magnesium in raw materials were studied. The results show that most of the insoluble calcium aluminate and magnesium aluminate appear in the middle and lower layers with the increase of additive content when the reaction temperature is 900 °C. When the ratio of raw material to additive is 1:1.5, calcium and magnesium in the filtrate are mainly distributed in the lower layer with the increase of reaction temperature. Finally, the optimal treatment conditions are determined as the reaction temperature of 900 °C, and the ratio of raw material to sodium aluminate curing agent is 1:1.5.

Key words: molten salt chlorination waste slag; sodium aluminate; solidification reaction; reaction temperature

我国是钛资源大国, 钛铁矿储量占全球总储量的 28%, 主要分布在四川、河北、海南、新疆等地, 其中四川攀枝花储量最大^[1-2]。然而, 我国钛矿石普遍品

位较低, 钙、镁杂质含量高, 氧化镁和氧化钙含量超过 5%^[3-4], 导致资源利用率低, 处理难度大。

$TiCl_4$ 作为制备钛制品的关键中间原料, 主要通过沸腾法和熔盐氯化法制备^[5]。沸腾氯化工艺需要高品位的钛原料, 对于我国钙镁含量较高的低品位钛矿石仅能采用熔盐氯化法生产 $TiCl_4$ ^[6-8]。然而, 熔盐氯化法在生产 $TiCl_4$ 过程中会产生大量的熔盐氯化废渣。当生产 10 kt 海绵钛时, 可产生约 11.7 kt 熔盐氯化废渣^[9]。

收稿日期: 2024-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51861033); 新疆大学横向合作项目 (XJXR-FZFW-202309001); 新疆维吾尔自治区重点研发专项 (2020B02006)

通信作者: 贺永东 (1965—), 男, 教授。

这些熔盐氯化废渣往往被大量堆积,得不到有效利用,造成严重的环境污染^[10]。熔盐氯化废渣的处置已成为熔盐氯化工艺亟待解决的问题^[11]。

目前国内外对熔盐氯化废渣的处理研究较少,主要采用的处理方法有堆埋法和水溶法^[12-13]。堆埋法是将熔盐氯化废渣埋在废矿中或利用石灰间隔放置在荒地上,会造成一定的环境污染^[14]。水溶法是首先将熔盐氯化废渣溶于水中,然后处理可溶性氯化物的溶液和难溶物石油焦、TiO₂滤渣以回收有用物质^[15-16]。其缺点是不能从根本上解决熔盐氯化废渣的问题^[17]。此外,如何从熔盐氯化废渣中回收氯化钠是熔盐氯化废渣资源化的关键。

国内某公司采用熔盐氯化法生产 TiCl₄,所产生的熔盐氯化废渣成分复杂,其中钙和镁主要以氯化物形式存在, CaCl₂ 含量为 6%, MgCl₂ 含量为 18%。过量的氯化镁和氯化钙会显著影响熔盐的密度、粘度和表面润湿能力^[18-19],不仅对熔盐的氯化过程造成不利影响^[20],还增加了废渣处理难度。为了有效去除废渣中的钙镁离子,实现氯化钠的回收及循环利用,本研究采用高温相变法,通过在高温条件下向废渣中添加固化剂,使熔盐保持液态,同时实现杂质的分离。研究旨在探索含钙镁物质的转变机制,为熔盐循环利用及相关工业应用提供理论支持。

1 实 验

1.1 实验原料

以国内某公司提供的熔盐氯化废渣为原料,采用

电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 对熔盐氯化废渣进行成分分析,结果如表 1 所示。

表 1 熔盐氯化废渣主要成分 (w/%)

Table 1 Main components of molten salt chloride slag			
NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Other
51.09	4.65	18.32	Bal.

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对原料分层明显的区域进行物相分析,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,原料成分复杂,主要物相为 NaCl、MgCl₂、CaCl₂ 等多种碱金属氯化物及碱土金属氯化物,还有少量的氯化物络合物。

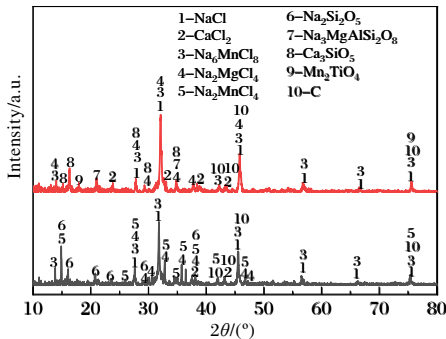


图 1 熔盐氯化废渣 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of molten salt chloride slag

采用扫描电子显微镜 (SEM) 及附带的能谱仪 (EDS) 对熔盐氯化废渣原料进行微观形貌及元素面扫分析,结果如图 2 所示。

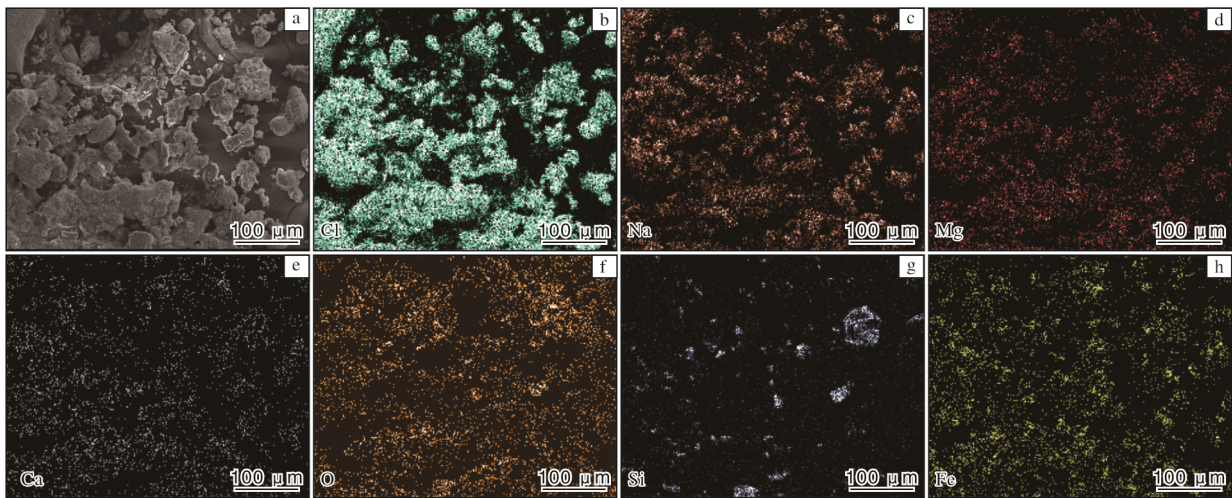


图 2 熔盐氯化废渣的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布图

Fig.2 SEM morphology (a) and EDS elemental mapping images (b-h) of molten salt chloride slag

由图 2 可知, Cl、Na、Mg 元素的分布区域较广,这些元素在废渣中的富集情况较为显著,表明含量较

高。同时,大部分富集区域出现了 Cl、Na、Mg 元素的重合现象,进一步证明了它们在熔盐氯化废渣中协

同存在。Ca 和 Fe 含量相对较低，分布较为分散。此外，Si 含量也较低，且在微观形貌上呈现出明显的聚集状态，说明其以特定的形态存在或集中于某些区域。整体来看，EDS 分析结果与 XRD 分析结果相互对应，验证了废渣中各元素和物相的复杂性及分布特点，为进一步研究废渣成分和处理提供了依据。

1.2 实验过程

按图 3 所示流程对熔盐氯化废渣进行高温固化

实验。首先将熔盐氯化废渣破碎，取破碎后的熔盐氯化废渣 200 g 放入氧化铝陶瓷坩埚，并置于高温电阻炉中，当炉温达到指定温度（800、850、900 °C）后，加入一定比例的铝酸钠固化剂，随后充分搅拌，以确保铝酸钠能够与熔盐氯化废渣中的钙、镁充分反应。待反应完成后停止加热，样品随炉冷却至室温。取出样品，分别从上、中、下层取样，进行 XRD 和 ICP-AES 分析。

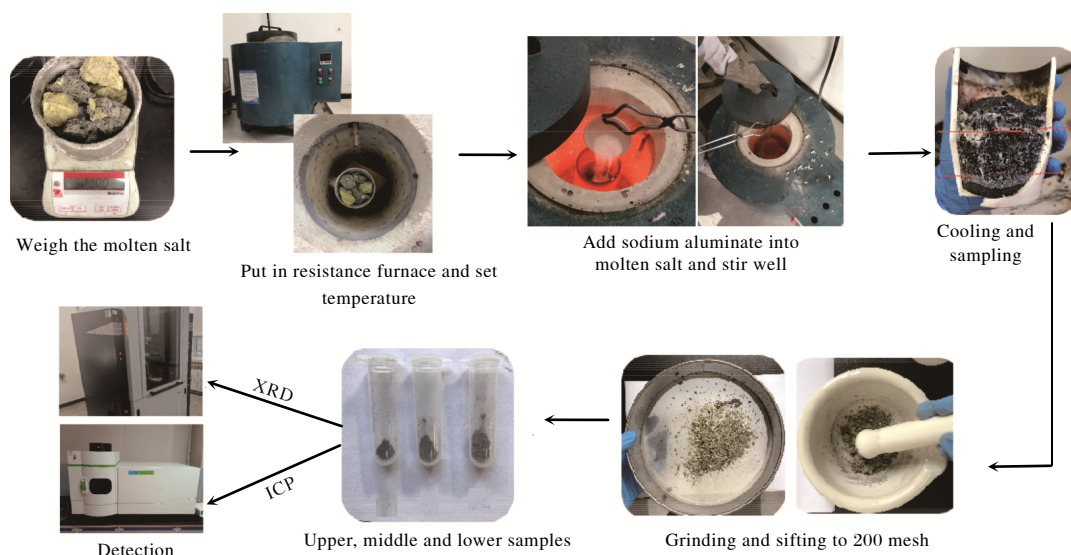
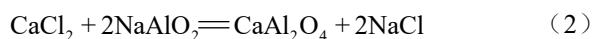


图3 熔盐氯化废渣高温固化实验流程图

Fig.3 Flow chart of high temperature curing experiment for molten salt chloride slag

高温反应过程中发生的主要化学反应如式（1）和式（2）所示。铝酸钠的添加量根据氯化过程中的取样分析结果（或根据上一批次盐渣的分析结果）确定，具体依据样品中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的质量分数，从而计算出高温转化工艺中所需铝酸钠固化剂的添加量 W 。



铝酸钠的添加量按照式（3）进行计算。

$$W = 1.05 \times 1000 \times \frac{164X}{40} + \frac{164Y}{24.3} \times m \quad (3)$$

式中：1.05 为铝酸钠固化剂过剩系数；1000 为待转化盐渣质量计算基数，kg；164 为铝酸钠的摩尔质量，g/mol；40 为钙离子的摩尔质量，g/mol；24.3 为镁离子的摩尔质量，g/mol； X 为待转化盐渣钙离子质量分数，%； Y 为待转化盐渣镁离子质量分数，%； m 为待转化的盐渣质量，kg。

1.3 检测分析

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析样品的化学成分；采用德国布鲁克公司生产的 X 射线衍射

仪（D8 Advance）分析熔盐氯化废渣的物相成分。

2 结果与分析

2.1 高温转化实验

2.1.1 反应温度

在原料与铝酸钠配比为 1:1.5（物质的量比，下同），温度分别为 800、850、900 °C，保温时间 1 h 条件下进行高温固化实验，所得样品上、中、下层的 XRD 和 ICP-AES 分析结果如图 4 和表 2 所示。从图 4 和表 2 可以看出，随着反应温度的升高，钙镁离子的沉淀效果逐步增强。800 °C 和 850 °C 时，钙镁离子未能充分沉淀，主要集中在中层和上层；而 900 °C 时，钙镁离子明显转移至中下层，说明在 900 °C 时更容易形成稳定的沉淀物。同时，结合经济性因素考虑，进一步升高温度将导致能耗增加，成本上升。综合实验效果与经济性分析，确定最佳反应温度为 900 °C。

2.1.2 原料与固化剂配比

当加入过量铝酸钠固化剂时，熔融状态的氯化物

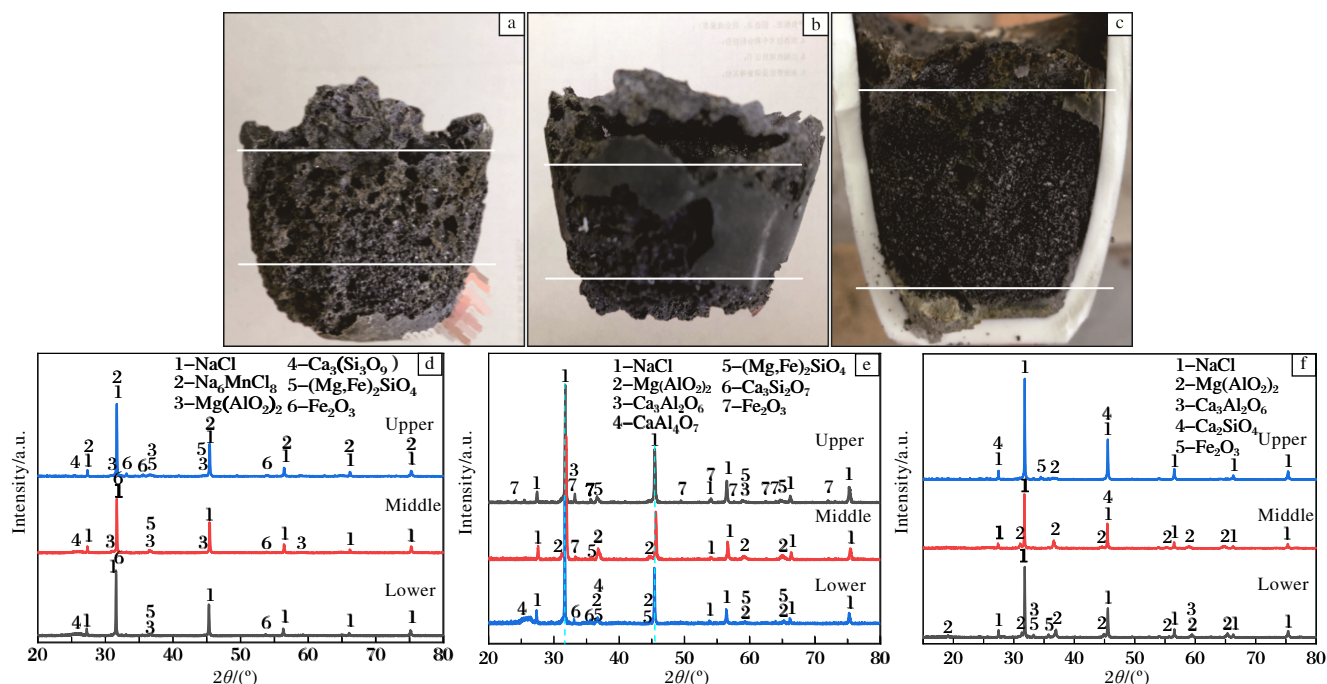


图 4 不同温度高温固化实验产物照片及 XRD 谱图

Fig.4 Photos (a-c) and XRD spectra (d-f) of products for high temperature curing experiments at different temperatures:
(a, d) 800 °C; (b, e) 850 °C; (c, f) 900 °C

表 2 不同温度高温固化实验产物的钙、镁元素含量 (w/%)

Table 2 Contents of calcium and magnesium of products for high temperature curing experiments at different temperatures

Element	800 °C			850 °C			900 °C		
	Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower	Upper	Middle	Lower
Mg	1.5	2.5	2.2	1.3	2.2	2.5	0.06	0.3	1.5
Ca	2.2	1.7	1.2	1.8	1.7	1.5	0.5	0.9	1.8

熔盐变得更加粘稠，难以搅拌，导致实验无法继续，因此不再进行铝酸钠过量添加的实验。在高温固化实验温度为 900 °C，保温时间为 1 h，原料与铝酸钠配比为 1:1 条件下进行实验，所得样品上、中、下层的 XRD 和 ICP-AES 分析结果如图 5 和表 3 所示。

对比图 5a、图 4c 和表 3、表 2 测试结果可知，在相同固化温度（900 °C）和保温时间（1 h）下，原料与固化剂配比不同时，样品上中下层的钙镁离子含量存在显著差异。原料与铝酸钠配比为 1:1 时，镁离子含量从上层的 0.7% 逐渐升高到中下层的 2.2%，而

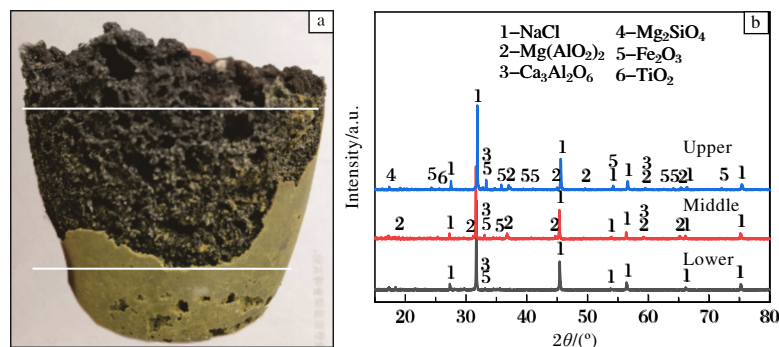


图 5 原料与铝酸钠配比为 1:1 的高温固化实验产物照片及 XRD 谱图

Fig.5 Photo (a) and XRD spectra (b) of product for high temperature curing experiment with ratio of raw material and sodium aluminate 1:1

表3 原料与铝酸钠配比为 1:1 的高温固化实验产物中
钙、镁元素含量 (w%)

Table 3 Contents of calcium and magnesium of products for
high temperature experiment with ratio of raw material
and sodium aluminate 1:1

Element	Upper	Middle	Lower
Mg	0.7	2.2	2.2
Ca	2.2	1.9	1.8

上层的钙离子含量为 2.2%，下层为 1.8%，差别不大。这表明镁离子在样品中具有向下迁移的趋势，而钙离子的分布相对均匀。

在原料与铝酸钠配比为 1:1.5 的条件下，镁离子含量显著减少，上层含量仅为 0.06%，而中下层含量分别为 0.3%和 1.5%。同样，钙离子的分布也表现出较大的变化，上层含量仅为 0.5%，中下层则分别为 0.9%和 1.8%。这一结果表明，增大固化剂的比例会显著影响钙镁离子的沉淀行为和分布模式，尤其是上层镁离子含量大幅下降。

根据以上不同温度和不同配比的高温固化实验结果，最终确定固化反应最佳温度为 900 °C、最佳原料与铝酸钠配比为 1:1.5。该条件下得到的高温固化产物上层主要成分为 NaCl 熔盐，可用于返回熔盐氯化炉中循环利用；中下层为尾渣，主要成分为铝酸盐难溶物和氯化钠，需进一步回收处理。

2.2 尾渣水洗

2.2.1 尾渣水洗实验

由 XRD 分析结果可知，尾渣中除了存在难溶于水的铝酸镁 (MgAl_2O_4) 和铝酸钙 (CaAl_2O_4) 等，也存在易溶于水的氯化钠 (NaCl)。将尾渣置于水浴锅中，加水溶解，设置溶解温度为 80 °C，溶解时间为 50 min，待冷却后通过抽滤机进行固液分离。图 6 为尾渣水洗处理流程图。

2.2.2 水洗实验结果

图 7 为水洗实验过滤后分离出的滤液和不溶物滤渣。对滤渣和滤液进行 XRD 分析，结果如图 8 所示。由图 8a 可知，滤渣中主要成分为氯化反应过程中未反应完全的 TiO_2 和焦碳粉，以及高温转化过程生成的难溶物铝酸镁、铝酸钙和硅酸镁，说明原料中未反应完全的 TiO_2 和焦碳粉在高温转化过程中可能并没有损失或损失很少。因此，后续实验考虑如何将 TiO_2 和焦碳粉从滤渣其他难溶物中分离出来并循环至氯化物中继续参与氯化反应，剩余的难溶物则考虑回收应用于路基材料或耐火材料。由图 8b 可知，滤液主要成分为 NaCl。

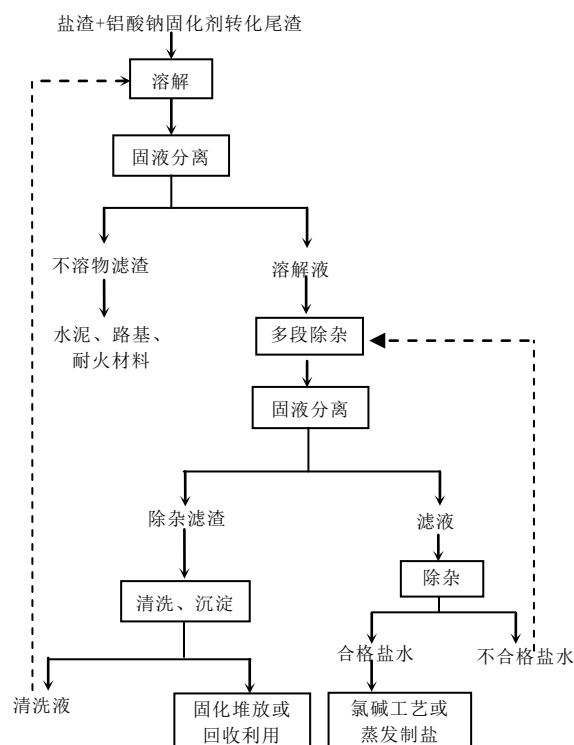


图6 尾渣水洗实验流程图

Fig.6 Flow chart of tailing washing experiment

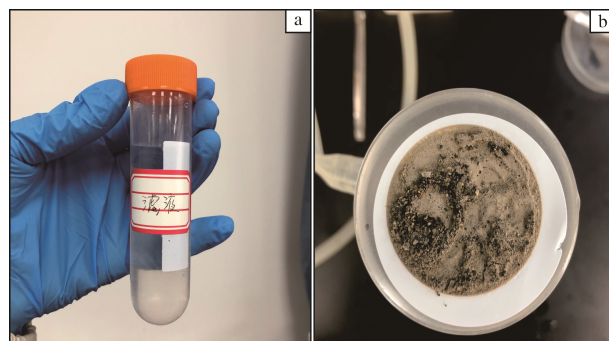


图7 水洗实验分离出的滤渣和滤液

Fig.7 Filter slag and filtrate separated from water washing experiment

采用 ICP-AES 检测滤液中主要元素含量，结果见表 4。由表 4 可知，滤液中含有大量钠离子，结合图 8b 进一步验证了滤液主要成分为氯化钠溶液。此外，滤液中还有少量的钙离子和镁离子，说明铝酸钙和铝

表4 滤液中主要元素含量 (w%)

Table 4 Main element content in filtrate

Na	Mg	Cu
38.5	0.18	0.11

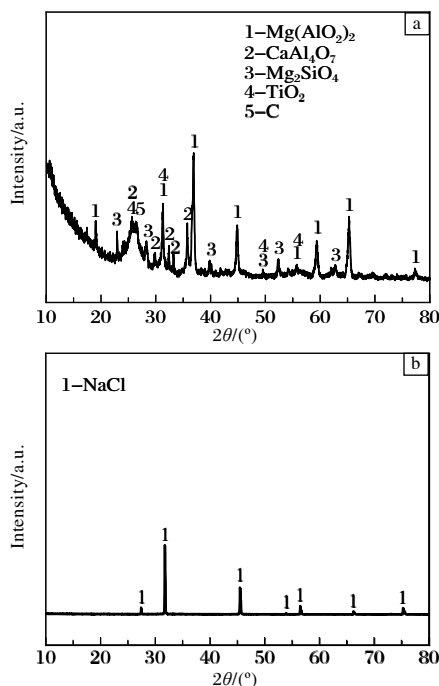


图8 滤渣和滤液的XRD谱图

Fig.8 XRD spectra of filter slag (a) and filtrate (b)

酸镁可能在 80 °C 的溶解条件下微溶于水。本实验实现了氯化钠的再次回收, 符合预期结果。

3 结 论

(1) 通过高温固化反应, 使铝酸钠与钛冶金废渣中的钙镁杂质反应生成难溶的铝酸盐, 实现了废渣的有效固化与无害化处理。实验确定最佳的原料与铝酸钠配比为 1:1.5, 最佳反应温度为 900 °C。

(2) 对高温固化反应后形成的中下层尾渣进行水洗处理, 有效回收了水洗尾渣中的氯化钠, 进一步实现了熔盐氯化物废渣的资源再利用。

参考文献 References

- [1] 丁建华, 张勇, 李立兴, 等. 中国钛矿成矿地质特征与资源潜力评价[J]. 中国地质, 2020, 47(3): 627-644.
- [2] Qiu G Z, Guo Y F. Current situation and development trend of titanium metal industry in China[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2022, 29: 599-610.
- [3] 贾翊, 逯福生, 郝斌. 2020 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2021, 38(2): 1-9.
- [4] 居殿春, 严定鏊, 李向阳, 等. 高钛渣加碳氯化反应热力学

- 在熔盐氯化中的应用[J]. 钢铁钒钛, 2010, 31(2): 32-36.
- [5] 李列. 氯化法钛白综述[J]. 广州化工, 2022, 50(4): 9-11.
- [6] 冯宁, 马锦红, 曹坤. 熔盐氯化法生产粗四氯化钛应用研究[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版), 2017, 37(3): 180-182.
- [7] 刘佳媛. 熔盐氯化生产四氯化钛工艺研究[J]. 现代矿业, 2019, 35(5): 221-225.
- [8] 柴玉川, 原浩楠, 柴宁宁, 等. 海绵钛倒 U 型反应器中排氯化镁管固定结构优化[J]. 钛工业进展, 2022, 39(4): 30-33.
- [9] 王祥丁, 雷霆, 邹平. 熔盐氯化渣中氯化物的处理研究[J]. 云南冶金, 2009, 38(3): 24-28.
- [10] 贾要强, 李亮, 蒋文龙, 等. 四氯化钛制备用熔盐体系及其物性研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46(2): 1-12.
- [11] 师家安. 氯化炉制备四氯化钛综述及应用展望[J]. 有色金属设计, 2021, 48(2): 34-37.
- [12] 付刚华, 姚洪国, 陈凤, 等. 熔盐氯化废渣综合利用研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023, 44(3): 112-118.
- [13] 蒲灵, 兰石, 田犀. 海绵钛生产工艺中氯化物废渣的处置研究[J]. 中国有色冶金, 2007(4): 59-62.
- [14] Chen F, Liu C L, Wen Y K, et al. The conversion of calcium-containing phases and their separation with NaCl in molten salt chlorinated slags at high temperature[J]. Sustainability, 2022, 14(1): 293.
- [15] 秦兴华. 全攀枝花钛精矿冶炼钛渣熔盐氯化技术应用分析[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(5): 16-19.
- [16] Liang L, Fuxing Z, Pan D, et al. Behavior of magnesium impurity during carbochlorination of magnesium-bearing titanium slag in chloride media[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 204-215.
- [17] 居殿春, 卿阳, 严定鏊, 等. 氯化物熔盐中钙镁离子固化工艺的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(3): 25-29.
- [18] 魏小兰, 谢佩, 张雪钊, 等. 氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423-2431.
- [19] 陈凤, 问悦凯, 郭宇峰, 等. 氯化熔盐体系黏度特性研究现状[J]. 无机盐工业, 2022, 54(6): 1-5.
- [20] Rong Z Z, Pan G C Q, Lu J F, et al. Ab-initio molecular dynamics study on thermal property of NaCl-CaCl₂ molten salt for high-temperature heat transfer and storage[J]. Renewable Energy, 2021, 163: 579-588.